Environmental Protection Series

Reference Method for Source Testing: Measurement of Releases of Total Reduced Sulphur (TRS) Compounds from Pulp and Paper Operations

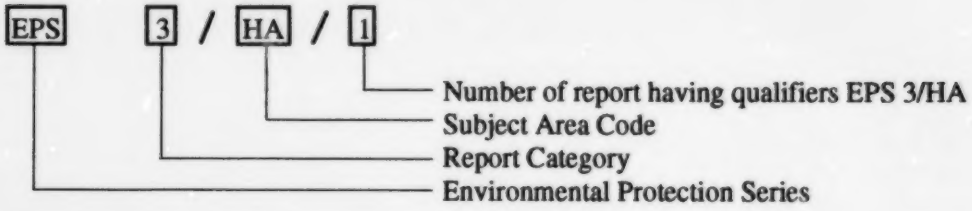
Reference Method EPS 1/RM/6
January 1992

Canada

Environment Canada | Environnement Canada

ENVIRONMENTAL PROTECTION SERIES

Sample Number:



Categories

1 Regulations/Guidelines/Codes of Practice
2 Problem Assessments and Control Options
3 Research and Technology Development
4 Literature Reviews
5 Surveys
6 Social, Economic and Enviromental Impact Assessments
7 Surveillance
8 Policy Proposals and Statements
9 Manuals

Subject Areas

AG Agriculture
AN Anaerobic Technology
AP Airborne Pollutants
AT Aquatic Toxicity
CC Commercial Chemicals
CE Consumers and the Environment
CI Chemical Industries
FA Federal Activities
FP Food Processing
HA Hazardous Wastes
IC Inorganic Chemicals
MA Marine Pollutants
MM Mining and Ore Processing
NR Northern and Rural Regions
PF Paper and Fibres
PG Power Generation
PN Petroleum and Natural Gas
RA Refrigeration and Air Conditioning
RM Reference Methods
SF Surface Finishing
SP Oil and Chemical Spills
SRM Standard Reference Methods
TS Transportation Systems
TX Textiles
UP Urban Pollution
WP Wood Protection/Preservation

New subject areas and codes are introduced as they become necessary. A list of EPS reports may be obtained from Environmental Protection Publications, Conservation and Protection, Environment Canada, Ottawa, Ontario, K1A 0H3, Canada

Printed on recycled paper

Imprimé sur du papier recyclé

Reference Method for Source Testing: Measurement of Releases of Total Reduced Sulphur (TRS) Compounds from Pulp and Paper Operations

Pollution Measurement Division
Technology Development Branch
Environmental Protection
Conservation and Protection
Environment Canada

Reference Method EPS 1/RM/6
January 1992

92-02272/

CANADIAN CATALOGUING IN PUBLICATION DATA

Main entry under title:

Reference method for source testing : measurement of releases of total reduced sulphur (TRS) compounds from pulp and paper operations

(Report ; EPS 1/RM/6)
Text in English and French with French text on inverted pages.
Title on added t.p.: Méthode de référence en vue d'essais aux sources, mesure des rejets de soufre réduit total (SRT) des usines de pâtes et papiers.
ISBN 0-662-58703-0
DSS cat. no. En49-21/1-6

1. Wood-pulp industry -- Canada -- Waste disposal. 2. Factory and trade waste -- Canada. 3. Sulphur compounds. I. River Road Environmental Technology Centre. Pollution Measurement Division. II. Canada. Environment Canada. III. Title: Méthode de référence en vue d'essais aux sources, mesure des rejets de soufre réduit total (SRT) des usines de pâtes et papiers. IV. Series: Report (Canada. Environment Canada) ; EPS 1/RM/6.

TD899.W65R43 1991 676'.042 C92-099528-4E

©Minister of Supply and Services Canada 1992
Cat. No. En 49-21/1-6
ISBN 0-662-58703-0

Readers' Comments

Inquiries pertaining to the use of this document should be directed to the:

Pollution Measurement Division
Technology Development Branch
Conservation and Protection
Environment Canada
Ottawa, Ontario
K1A 0H3

Additional copies of this document can be obtained from:

Environmental Protection Publications
Technology Development Branch
Conservation and Protection
Environment Canada
Ottawa, Ontario
K1A 0H3

Foreword

This Environment Canada Reference Method (RM) is used to measure the total reduced sulphur (TRS) compounds released into the ambient air from stationary sources of pulp and paper operations. This method is used in conjunction with those described in Environment Canada Reference Method EPS 1/RM/8, "Standard Reference Methods for Source Testing: Measurement of Releases of Particulate from Stationary Sources". The complexity of the procedures in these methods warrants that personnel performing them should be trained and experienced.

Application of this RM for compliance testing requires strict adherence to the method in all respects. Deviation from the method may invalidate the test results. Any changes in equipment, reagents, materials, procedures, or calculations from those specified in the RM must be approved in writing by Environment Canada before testing. If deviations are made without prior approval, the validity of the tests shall be determined by Environment Canada on a case-by-case basis.

Note: Mention of trade names or commercial products does not constitute endorsement for use by Environment Canada.

Table of Contents

Foreword v
List of Figures viii

Section 1
Sampling 1
1.1 Scope 1
1.2 Gas Sampling - Bag Method (Method S-1) 1
1.2.1 Principle 1
1.2.2 Apparatus 1
1.2.3 Materials 2
1.2.4 Procedures 2
1.3 Gas Sampling - Bottle Method (Method S-2) 6
1.3.1 Principle 6
1.3.2 Apparatus 6
1.3.3 Materials 6
1.3.4 Procedures 6

Section 2
Analysis 8
2.1 Analytical Method for Total Reduced Sulphur Samples (Method A-1) 8
2.1.1 Principle and Applicability 8
2.1.2 Sensitivity 8
2.1.3 Reproducibility 8
2.1.4 Interferences 8
2.1.5 Apparatus 8
2.1.6 Gases 8
2.1.7 Procedures 9
2.1.8 Calibration of the Gas Chromatograph 9
2.1.9 Calculations 11

List of Figures

1	Probe Details	2
2	Impinger Modifications	3
3	Total Reduced Sulphur Sampling Data Sheet	4
4	"Leak-Checking" Sample Bag or Bottle	5
5	Sampling Train Using Bag	5
6	Three-way Valve Positions	6
7	Sampling Train Using Teflon Bottle	7
8	Total Reduced Sulphur Analysis Data Sheet	10

Sampling

1.1 Scope

The procedures described in this section are applicable to the sampling of stacks or ducts in pulp and paper operations. The following procedures, contained in Reference Method EPS 1/RM/8 "Standard Reference Methods for Source Testing: Measurement of Releases of Particulate from Stationary Sources", form part of this method:

(a) Determination of Sampling Site and Traverse Points (Method A);

(b) Determination of Stack Gas Velocity and Volumetric Flow Rate (Method B);

(c) Determination of Molecular Weight by Gas Analysis (Method C);

(d) Determination of Moisture Content (Method D).

1.2 Gas Sampling - Bag Method (Method S-1)

1.2.1 Principle

A gas sample is withdrawn from a point at the centre of a stack or duct. The sample is drawn through an impinger containing concentrated phosphoric acid to remove water vapour, and collected in a Teflon or Tedlar bag.

1.2.2 Apparatus

The following equipment is required.

Probe: A probe consisting of a Teflon tube with an outside diameter of 6 mm (1/4 in.) and encased in a rigid pipe. A fitting, modified as shown in Figure 1, is provided at the probe exit to prevent air from diluting the sample gas. The sample is extracted from the centre of the stack or duct. If this sampling point cannot be used due to practical limitations on the probe length, then a sample extraction point may be selected no less than 30 cm (12 in.) from the wall of the duct or stack. Note the location on a diagram and append to the other documents in the report.

Temperature Gauge: A temperature gauge capable of measuring to within 3°C (5°F) for the range of temperatures encountered in the stack.

Sample Bag: A Tedlar or Teflon bag, of approximately 1 L volume, with inside dimensions of 25 × 15 cm (10 × 6 in.) fitted with a Teflon male connector with an "O" ring seal.

Tubing: All tubing contacting the sample shall be Teflon. The tubing connecting the probe exit and impinger inlet shall be as short as possible, and heated to prevent condensation of water vapour.

Bag Container: A translucent plastic box large enough to contain the sample bag. The box is fitted with two 6-mm (1/4 in.) bulkhead connectors, one of which is enlarged to allow the 6-mm (1/4 in.) sample line to be pushed through the fitting. The lid of the box is removable but airtight when sealed.

Pump: A battery or line voltage-operated pump to create a vacuum in the bag container.

Barometer: A barometer, capable of measuring atmospheric pressure to within ± 0.35 kPa (0.1 in. Hg), shall be used.

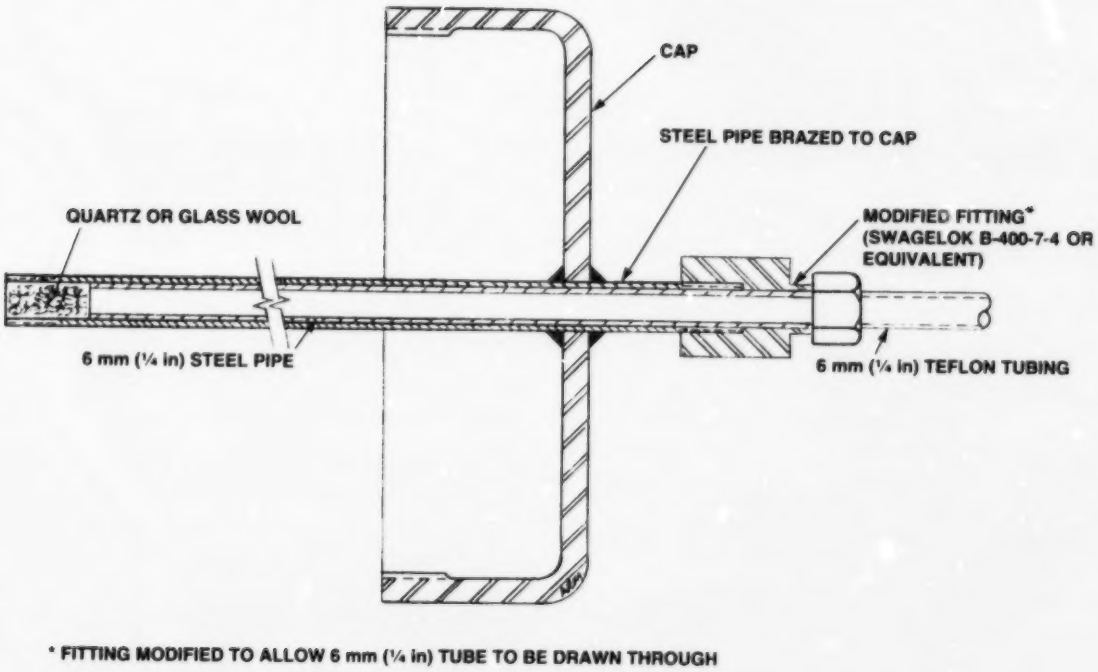


Figure 1 Probe Details

Valve: A three-way valve, made of Teflon or stainless steel, is used to divert gas flows (Whitey SS-42XS4 or equivalent).

Impinger: A modified 25-mL impinger, as shown in Figure 2.

Filter: A wad of quartz wool or silanized glass wool may be used at the inlet end of the probe to filter particulate matter, if required.

1.2.3 Materials

The following materials are required.

Phosphoric Acid: Reagent grade, 85% H_3PO_4 by volume.

Water and Crushed Ice.

1.2.4 Procedures

Preliminary: Select a suitable sampling site and follow the procedures in Methods A to D of Reference Method EPS 1/RM/8 to determine the average stack gas velocity [(Us)avg] and volumetric flow (Qs). Enter these values on the Total Reduced Sulphur Sampling Data Sheet (Figure 3).

"Leak-Checking" of Bags: All bags must be "leak-checked" before use. Set up the equipment as shown in Figure 4. Open valve A and slowly pressurize the bag to 25 cm of water, then close the valve. Discard or repair any bag that demonstrates a pressure drop equivalent to more than 1 cm (0.4 in.) of water over a 20-minute period.

Sampling: Place 10 mL of fresh, concentrated phosphoric acid in a clean, modified 25-mL impinger. Before use, cool the impinger and contents by placing it in a beaker containing crushed ice and water for 15 minutes. Assemble the apparatus as

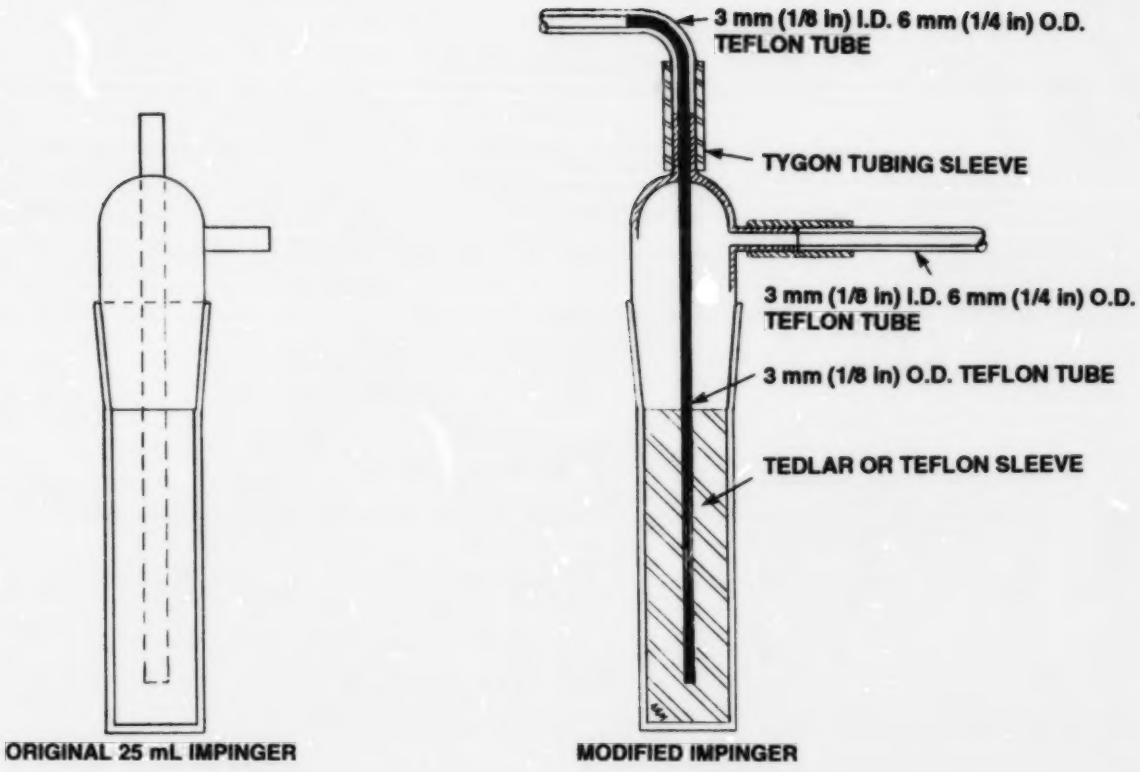


Figure 2 Impinger Modifications

shown in Figure 5, but do not connect the sample bag to the three-way valve.

The various positions of the three-way valve are illustrated in Figure 6. Connect the pump to port B on the three-way valve and turn the valve to the "sample" position. Purge the probe, sample lines and impinger with sample gas for about 30 seconds. Turn the valve to the "seal" position, disconnect the pump and connect the bag to part B on the three-way valve and connect the pump to the "evacuate" fitting on the box. Turn the valve to the "sample" position, turn on the pump and let the bag fill with stack gas. Turn off the pump and turn the valve to the "seal" position. Allow the bag to sit for 10 minutes to condition the surfaces. Connect the pump to port C of the three-way valve, then turn the valve to the "evacuate" position and turn on the pump. When the bag is empty, turn the valve to the "seal" position, then turn off the pump.

Connect the pump to the evacuate fitting, turn the three-way valve to the "sample" position and turn on the pump to collect the sample. The bag must be filled in 30 to 60 seconds. If necessary, a flow control valve may be inserted in the tubing that connects the rigid container and the sample pump. After the bag is full, turn the three-way valve to the "seal" position and turn off the pump. Disconnect the valve and sample bag container assembly from the impinger outlet and pump. Transport the sample to the gas chromatograph for analysis.

The analysis must begin within one hour of taking the sample. Fill in one Sampling Data Sheet (Figure 3) for each sample taken.

General Information	
Company	
Plant location	
Emission source	
Date	
Sample number	
Time of sampling	

Sampling and Emission Data			
Parameter	Symbol	Value	Units
Barometric pressure	Pbar		kPa
Stack area	As		square meters
Average stack gas temperature (Note 1)	(Ts)avg		K
Average stack gas velocity (Note 1)	(Us)avg		meters per second
Stack gas volumetric flow, dry basis (Note 1)	Qs		dry standard cubic meters per hour
Molecular weight of stack gas, dry basis (note 2)	Md		dimensionless
Moisture content of stack gas (Note 3)	Bwo		dimensionless
TRS concentration (from Figure 8)	C_{TRS}		ppm
TRS mass emission rate (Note 4)	ER_{TRS}		kilograms per hour

Note 1 – from Method B, EPS 1/RM/8
Note 2 – from Method C, EPS 1/RM/8
Note 3 – from Method D, EPS 1/RM/8
Note 4 – calculated using Equation 3, Section 2.1.9 of TRS Method

Attach the following to this page
– Velocity Traverse Sheet from EPS 1/RM/8
– Moisture Data Sheet from EPS 1/RM/8
– Molecular Weight Data Sheet from EPS 1/RM/8
– Figure 8, Total Reduced Sulphur Analysis Data Sheet

Figure 3 Total Reduced Sulphur Sampling Data Sheet

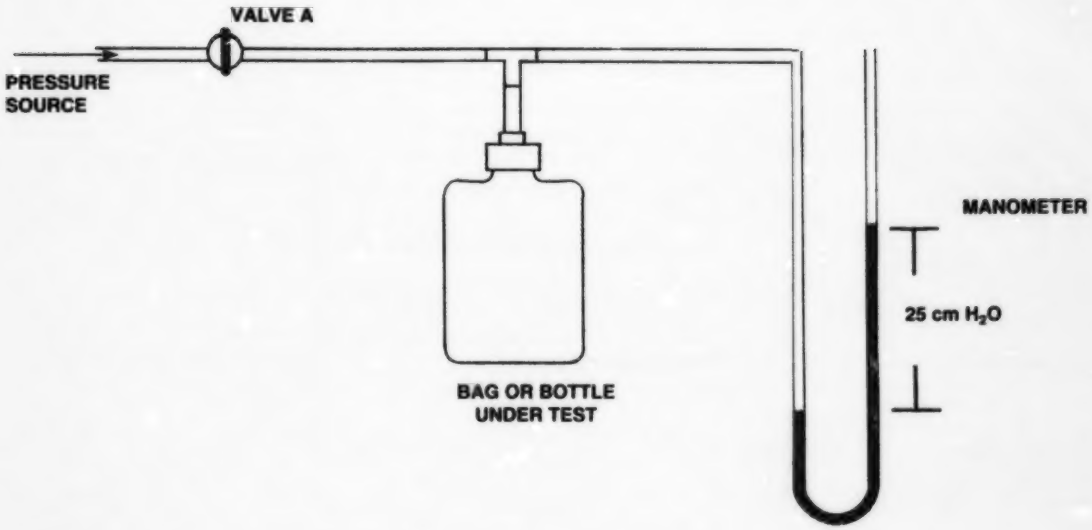


Figure 4 "Leak-Checking" Sample Bag or Bottle

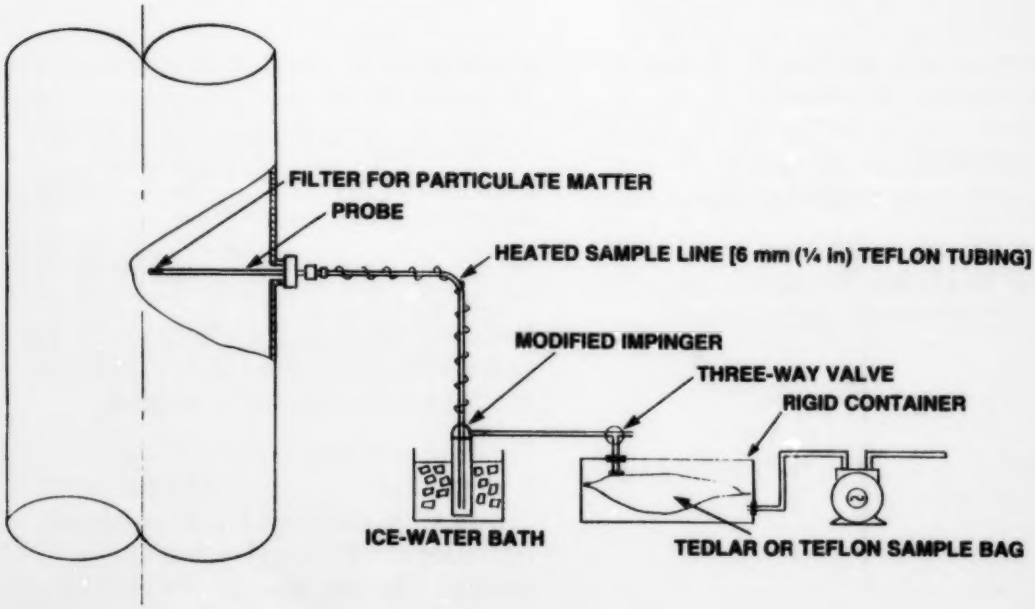


Figure 5 Sampling Train Using Bag

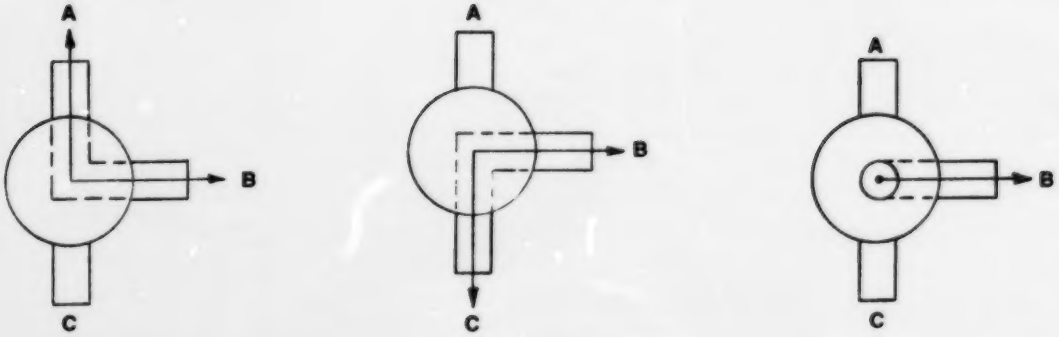


Figure 6 Three-way Valve Positions

1.3 Gas Sampling - Bottle Method (Method S-2)

1.3.1 Principle

A gas is withdrawn from a point at the centre of a stack or duct. The sample is drawn through an impinger containing phosphoric acid to remove water vapour and collected in a 500-mL Teflon bottle.

1.3.2 Apparatus

The following equipment is required.

Bottle: A 500-mL Teflon bottle, modified to accept a Teflon fitting (Swagelok T-400-1-OR or equivalent), shall be used.

Probe
Temperature Gauge
Tubing
Barometer
Valve
Impinger

} See Subsection 1.2.2

1.3.3 Materials

The following materials are required.

Phosphoric Acid

Water and Crushed Ice

1.3.4 Procedures

Preliminary: See procedures in Subsection 1.2.4.

"Leak-Checking" Bottles: Follow procedures in Subsection 1.2.4, substituting the sample bottles for the bags.

Sampling: Place 10 mL of concentrated phosphoric acid in a clean modified 25-mL impinger. Before use, cool the impinger and contents by placing it in a beaker containing crushed ice and water for 15 minutes.

Set up the apparatus as shown in Figure 7. With the three-way valve set for the "evacuate" position (see Figure 5), squeeze the Teflon bottle to expel as much air as possible. Turn the three-way valve to the "sample" position and release the pressure

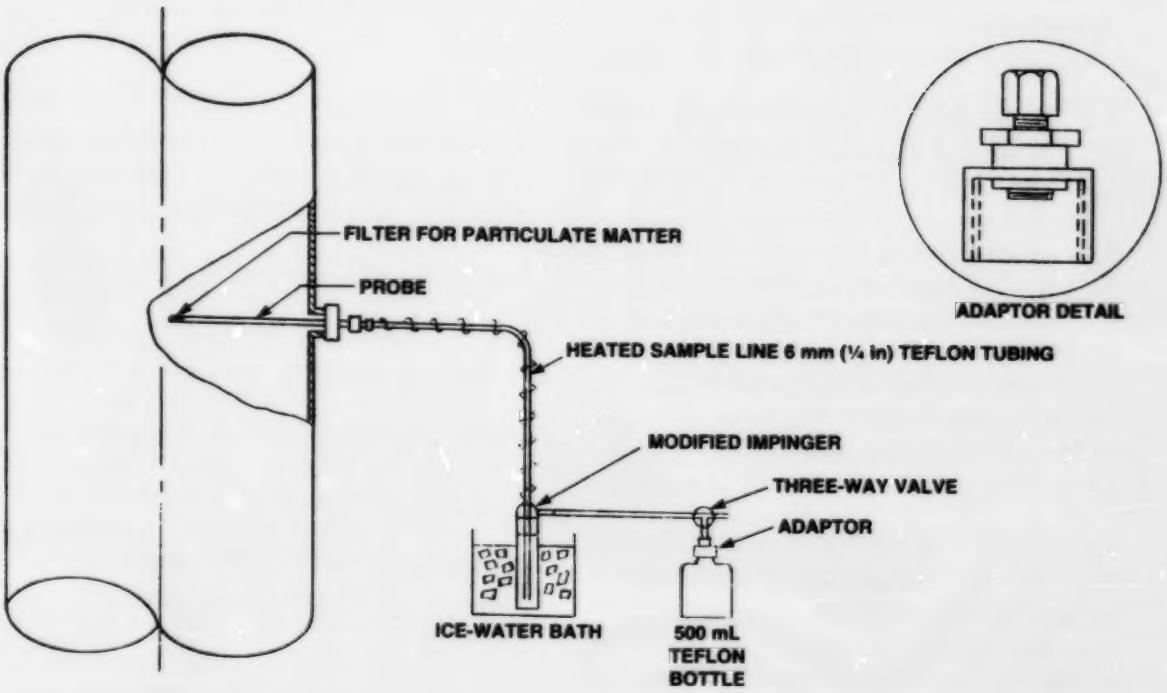


Figure 7 Sampling Train Using Teflon Bottle

on the bottle. Allow the Teflon bottle to fill completely. Repeat the evacuate/sample procedure at least 10 times to ensure that the sample contains little residual dilution air. Turn the valve to the "seal" position. Allow the bottle to stand for 10 minutes to condition the surfaces.

Turn the valve to the "evacuate" position and squeeze the bottle to expel as much gas as possible. Turn the valve to the "sample" position and release the pressure on the Teflon bottle and allow it to fill completely. Repeat the evacuate/sample cycle at least 10 times. At the conclusion of sampling, turn the valve to the "seal" position and disconnect it from the impinger. Transport the bottle and valve to the gas chromatograph for analysis.

The analysis must begin within one hour of taking the sample. Complete a Sampling Data Sheet (Figure 3) for each sample taken.

Analysis

2.1 Analytical Method for Total Reduced Sulphur Samples (Method A-1)

2.1.1 Principle and Applicability

An aliquot of a gaseous sample contained in a Tedlar or Teflon bag or bottle is analyzed for hydrogen sulphide (H_2S), methyl mercaptan (CH_3SH), dimethyl sulphide [$(CH_3)_2S$], and dimethyl disulphide [$(CH_3)_2S_2$] by gas chromatographic separation and flame photometric detection.

2.1.2 Sensitivity

The detection limit may vary according to the gas chromatograph specifications, separation column and the operating parameters. Under the analytical conditions described in this method, and using a 1-mL sample loop, concentrations of TRS measured as H_2S of 1.41 mg/m^3 (1 ppm) can be detected.

2.1.3 Reproducibility

Successive injections of TRS mixtures and samples show a coefficient of variation of 3 to 5%. This value includes sampling and analytical variance.

2.1.4 Interferences

For most sources, there should be no interference in the chromatographic separation of TRS compounds using the chromatographic separation column and temperature parameters specified. If it is desirable to resolve SO_2 and COS, the samples may be analyzed for these compounds by using a separate Teflon column 2 m × 3 mm (79 × 0.125 in.) packed with Chromosil 310.

2.1.5 Apparatus

Gas chromatograph: A gas chromatograph with the following features is used to analyze the gaseous samples:

- a linearly programmable oven temperature;
- a flame photometric detector equipped with a narrow band pass filter of 393 nm;
- a potentiometric strip chart recorder;
- an automatic integrator.

Chromatographic column: The separation column is Teflon tubing with an outside diameter of 3 mm (0.125 in.) and 1.4 m (4.6 ft.) long, packed with Carbopack B-HT.100. Before initial use, the column should be conditioned for at least 18 hours at 120°C (248°F) with a 10 mL/min flow of helium gas. This column will resolve SO_2 and the four major reduced sulphur compounds: H_2S; CH_3SH; $(CH_3)_2S$; and $(CH_3)_2S_2$, when used with the operating parameters described in Subsection 2.1.7.

Gas controls: Carrier and fuel gases used with the gas chromatograph shall be reproducibly flow-adjustable by either pressure or flow regulation and monitored by rotameters or other flow-measuring devices.

A gas sampling valve equipped with a 1-mL sampling loop is used to inject sample gases into the chromatograph.

2.1.6 Gases

Helium: The carrier gas shall be helium, high purity.

Hydrogen: The detector hydrogen gas shall be zero grade.

Air: The detector air supply shall be zero grade.

Oxygen: The detector oxygen gas shall be of ultra high purity.

Nitrogen: High purity nitrogen shall be used to dilute TRS mixtures.

Standard total reduced sulphur (TRS) blends in cylinders: Standard commercial gas mixtures of TRS blends in nitrogen in cylinders shall be used. All mixtures shall be provided with certified analysis traceable to a certificate of analysis. Dilutions of the blends using standard dynamic dilution techniques and high purity nitrogen will provide a series of gases with appropriate concentrations for the generation of the gas chromatograph response curves.

2.1.7 Procedures

Gas chromatograph (GC) parameters: Adjust the temperature of the gas chromatograph zones as follows:

Detector Temperature	150°C (302°F)
Injector Temperature	200°C (392°F)
Oven Temp. - Initial	50°C (122°F) - isothermal three min
Program rate	30°C/min (86°F/min)
Final	115°C (239°F) - hold for 10 min

Optimization of Flame Photometric Detector (FPD) response. Using the temperature settings and appropriate attenuation and gain settings on the gas chromatograph, adjust the carrier gas flow to 35 mL/min. Ignite the FPD burner, following the manufacturer's instructions. To optimize FPD response, use a series of 1-mL injections of H_2S standards and adjust the oxygen flow to the burner to produce a maximum integrator response. Note and record the flow rates of hydrogen, air and oxygen supplying the FPD. These flows must be checked daily and maintained during all calibration and analysis runs.

Analysis: Observe the baseline periodically to determine if the noise level has stabilized and any baseline drift has ceased.

Connect the three-way valve on the bag or bottle to the gas inlet of the GC sampling valve. Squeeze the bag or bottle to force a sample through the sample loop. Allow 30 seconds for the pressure in the loop to stabilize. Turn the injection valve to the "inject" position and simultaneously start the integrator. Turn the three-way valve to the "seal" position.

Record the required information for each sample analyzed on the Total Reduced Sulphur Analysis Data Sheet (Figure 8). From the recorder chart, select the peaks corresponding to H_2S, CH_3SH, $(CH_3)_2S$, and $(CH_3)_2S_2$. Measure the peak areas, A_m for each compound, using the automatic integrator. Record A_m and retention time for each TRS compound. Repeat the analysis at least twice or until two consecutive sets of results agree within 5%. The average value for these two area data sets will be used to calculate the TRS concentration in the sample.

2.1.8 Calibration of the Gas Chromatograph

The gas chromatograph should be calibrated using chromatographic conditions identical to those specified in Subsection 2.1.7. Ensure that the bags or bottles have been flushed with the calibration blends and allowed to stand for 10 minutes before use. Fill the sample bags or Teflon bottles with calibration gas mixtures and analyze the calibration mixtures as described under Analysis in Subsection 2.1.7. Dilutions of stock blends of TRS in nitrogen may be

General Information	
Company	
Plant location	
Emission source	
Date	
Sample number	
Time of analysis	
Analyst	

Analytical Data				
Parameter			Value	Units
Temperatures				
	Injection port			°C
	Detector			°C
GC oven programme				°C and minutes
Volume of injected sample				mL
Gas pressures and flows				
	oxygen (FPD)	pressure		kPa
		flow		mL/min
	hydrogen (FPD)	pressure		kPa
		flow		mL/min
	air (FPD)	pressure		kPa
		flow		mL/min
	helium (carrier)	pressure		kPa
		flow		mL/min
Analytical results				
	H_2S			ppm
	CH_3SH			ppm
	$(CH_3)_2S$			ppm
	$(CH_3)_2S_2$			ppm
	TRS as H_2S (Note 1)			ppm

Note 1 – Calculate using Equation 2 of TRS Method

Figure 8 Total Reduced Sulphur Analysis Data Sheet

made by dynamic mixing with high purity nitrogen at known flow rates. These dilutions can be measured by using rotameters or mass flow meters. At least two dilutions should be made. Inject a 1-mL sample of the high purity nitrogen. Record the column temperature, the carrier gas flow rate, chart speed, and the amplifier gain and attenuation settings. Record any peaks or detector responses that occur in the absence of TRS compounds. Maintaining the same conditions, analyze each of the calibration gas mixtures. Select the peaks that correspond to H_2S, CH_3SH, $(CH_3)_2S$ and $(CH_3)_2S_2$ and record the following: retention times; concentrations of the TRS components; attenuator and amplifier gain settings; chart speed; peak area; carrier gas flow rate; barometric pressure; and volume of sample injected.

Calculate A_c, which is the sample peak area as given in the calculations (Subsection 2.1.9). Repeat the analysis until two sets of component area data agree within 5%. Plot the peak areas against concentration for each of the TRS components in the calibration blends on log-log graph paper. Draw the best fit line through the points for each of the components. Calibrate the chromatograph daily.

2.1.9 Calculations

Sample peak area determination: Determine the sample area for each TRS component as follows:

$$A_c = A_m G_f \qquad (1)$$

where:

A_c - the sample peak area

A_m - the measured peak area

G_f - the amplifier gain factor

Total reduced sulphur (TRS) concentrations: From the calibration curves described in Subsection 2.1.8, select the concentration of each of the individual TRS components, H_2S, CH_3SH, $(CH_3)_2S$ and $(CH_3)_2S_2$, that corresponds to the sample peak area. Calculate the concentration of the TRS components measured as H_2S, using Equation 2.

$$C_{TRS} = C_{H_2S} + C_{CH_3SH} + C_{(CH_3)_2S} + 2\,C_{(CH_3)_2S_2} \qquad (2)$$

Analysis report: Fill in the required information for each sample analyzed on the TRS Analysis Data Sheet (Figure 8).

Calculation of Mass Emission Rate: Using Equation 3, calculate the TRS emission rate in kg/h.

$$ER_{TRS} = K\,Q_s\,C_{TRS} \qquad (3)$$

where:

C_{TRS} - Concentration of TRS in the sample, ppm, dry basis as H_2S

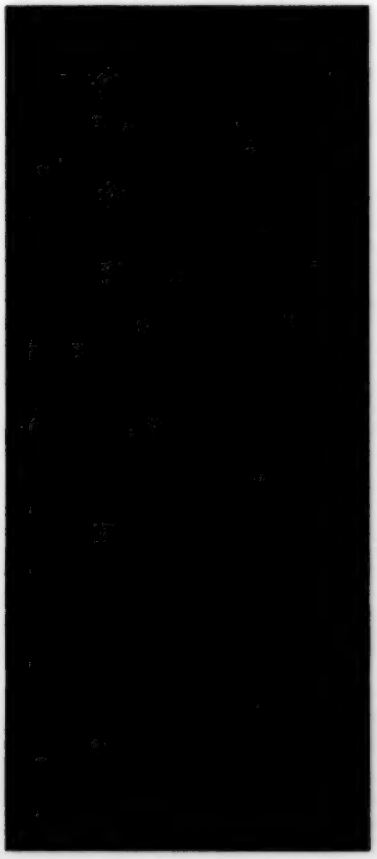
ER_{TRS} - Mass emission rate of TRS compounds in the stack gas on a dry basis at reference conditions, kg/h as H_2S

K - Constant: 1.41×10^{-6} kg/ppm·m^{-3}

Q_s - Volumetric flow of stack gas on a dry basis at reference conditions, m^3/h

Record this rate on the TRS Sampling Data Sheet (Figure 3).

Série de la Protection de l'environnement



Méthode de référence en vue d'essais aux sources: mesure des rejets de soufre réduit total (SRT) des usines de pâtes et papiers

Méthode de référence SPE 1/RM/6
Janvier 1992

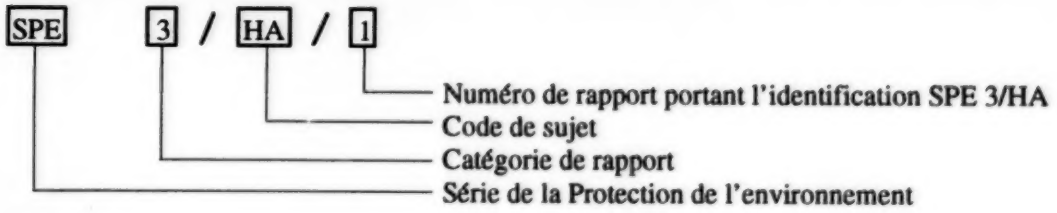
IMPRIMÉ AU CANADA

Canada

Environnement Canada Environment Canada

SÉRIE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Exemple de numérotation :



Catégories

1 Règlements/Lignes directrices/ Codes de pratiques
2 Évaluation des problèmes et options de contrôle
3 Recherche et développement technologique
4 Revues de la documentation
5 Inventaires, examens et enquêtes
6 Évaluations des impacts sociaux, économiques et environnementaux
7 Surveillance
8 Propositions, analyses et énoncés de principes généraux
9 Guides

Sujets

AG Agriculture
AN Technologie anaérobie
AP Polluants atmosphériques
AT Toxicité aquatique
CC Produits chimiques commerciaux
CE Consommateurs et environnement
CI Industries chimiques
FA Activités fédérales
FP Traitement des aliments
HA Déchets dangereux
IC Chimie inorganique
MA Pollution marine
MM Exploitation minière et traitement des minéraux
NR Régions du Nord et rurales
PF Papier et fibres
PG Production d'électricité
PN Pétrole et gaz naturel
RA Réfrigération et climatisation
RM Méthodes de référence
SF Traitements de surface
SP Déversements de pétrole et de produits chimiques
SRM Méthodes de référence normalisées
TS Systèmes de transport
TX Textiles
UP Pollution urbaine
WP Protection/préservation du bois

Des sujets et des codes additionnels sont ajoutés au besoin. On peut obtenir une liste des publications de la SPE en s'adressant aux Publications de la Protection de l'environnement, Conservation et Protection, Environnement Canada, Ottawa (Ontario) K1A 0H3.

Printed on recycled paper

Imprimé sur du papier recyclé

Méthode de référence en vue d'essais aux sources : mesure des rejets de soufre réduit total (SRT) des usines de pâtes et papiers

Division de la mesure de la pollution
Direction du développement technologique
Protection de l'environnement
Conservation et Protection
Environnement Canada

Méthode de référence SPE 1/RM/6
Janvier 1992

DONNÉES DE CATALOGAGE AVANT PUBLICATION (CANADA)

Vedette principale au titre:

Méthode de référence en vue d'essais aux sources : mesure des rejets de soufre réduit total (SRT) des usines de pâtes et papiers

(Rapport ; SPE 1/RM/6)
Texte en français et en anglais disposé tête-bêche.
Titre de la p. de t. addit.: Reference method for source testing, measurement of releases of total reduced sulphur (TRS) compounds from pulp and paper operations.
ISBN 0-662-58703-0
N° de cat. MAS En49-24/1-6

1. Pâte à papier -- Industrie -- Canada -- Déchets -- Élimination. 2. Déchets industriels -- Canada. 3. Soufre -- Composés. 1. Centre environnemental de River Road. Division de la mesure de la pollution. II. Canada. Environnement Canada. III. Titre: Reference method for source testing, measurement of releases of total reduced sulphur (TRS) compounds from pulp and paper operations. IV. Coll.: Rapport (Canada. Environnement Canada) ; SPE 1/RM/6.

TD899.W65R43 1991 676'.042 C92-099528-4F

©Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1992
N° de cat. En 49-24/1-6
ISBN 0-662-58703-0

Commentaires

Pour formuler des commentaires ou obtenir des renseignements sur l'utilisation de la présente méthode de référence, s'adresser à :

Division de la mesure de la pollution
Direction du développement technologique
Conservation et Protection
Environnement Canada
Ottawa (Ontario)
K1A 0H3

Pour obtenir d'autres exemplaires du présent document, s'adresser à :

Publications de la Protection de l'environnement
Direction du développement technologique
Conservation et Protection
Environnement Canada
Ottawa (Ontario)
K1A 0H3

Avant-propos

La présente méthode de référence d'Environnement Canada sert à mesurer le soufre réduit total rejeté dans l'air ambiant par des sources fixes dans les usines de pâtes et papiers. Elle est utilisée conjointement avec la méthode de référence 1/RM/8 d'Environnement Canada, intitulée Méthode de référence en vue d'essais aux sources : mesure des rejets de particules de sources fixes. *La complexité des modes opératoires exposés dans ces méthodes exige une formation et de l'expérience chez les personnes chargées de les appliquer.*

Il faut suivre rigoureusement la méthode de référence dans tous ses aspects pour les essais de conformité, car tout écart peut invalider les résultats obtenus. Toute modification apportée aux appareils, aux réactifs, au mode opératoire ou aux calculs précisés dans la méthode de référence doit être approuvée par écrit par Environnement Canada avant les essais. Si des modifications sont apportées sans approbation préalable, la validité des essais doit être déterminée, cas par cas, par Environnement Canada.

REMARQUE : Toute mention d'une marque déposée ou d'un produit commercial ne constitue nullement une recommandation de la part d'Environnement Canada.

Table des matières

Avant-propos v
Liste des figures viii

Section 1
Échantillonnage
1.1 Portée 1
1.2 Échantillonnage des gaz - Méthode du sac (méthode E-1) 1
1.2.1 Principe 1
1.2.2 Appareillage 1
1.2.3 Matériaux 2
1.2.4 Mode opératoire 2
1.3 Échantillonnage des gaz - Méthode de la bouteille (méthode E-2) 6
1.3.1 Principe 6
1.3.2 Appareillage 6
1.3.3 Matériaux 6
1.3.4 Mode opératoire 6

Section 2
Analyse 8
2.1 Méthode d'analyse du soufre réduit total dans les échantillons (méthode A-1) 8
2.1.1 Principe et applicabilité 8
2.1.2 Sensibilité 8
2.1.3 Reproductibilité 8
2.1.4 Interférences 8
2.1.5 Appareillage 8
2.1.6 Gaz 9
2.1.7 Mode opératoire 9
2.1.8 Étalonnage du chromatographe en phase gazeuse . . . 11
2.1.9 Calculs 11

Liste des figures

1	Détails de la sonde	2
2	Impacteur modifié	3
3	Soufre réduit total - Données d'échantillonnage	4
4	Contrôle d'étanchéité des sacs ou des bouteilles d'échantillonnage	5
5	Ligne de prélèvement avec sac	5
6	Positions du robinet à trois voies	6
7	Ligne de prélèvement avec bouteille en Teflon	7
8	Soufre réduit total - Données d'analyse	10

Section 1

Échantillonnage

1.1 Portée

Le mode opératoire décrit dans la présente section s'applique au prélèvement d'échantillons dans les cheminées ou les conduits des usines de pâtes et papiers. Les modes opératoires servant aux fins suivantes, qui sont tirés de la méthode de référence SPE 1/RM/8, *Méthode de référence en vue d'essais aux sources : mesure des rejets de particules de sources fixes*, font partie de la présente méthode :

a) Détermination du lieu d'échantillonnage et des points de prélèvement (méthode A);

b) Détermination de la vitesse et du débit-volume des gaz de cheminée (méthode B);

c) Détermination de la masse moléculaire relative par analyse des gaz (méthode C);

d) Détermination de la teneur en humidité (méthode D).

1.2 Échantillonnage des gaz - Méthode du sac (méthode E-1)

1.2.1 Principe

Un échantillon gazeux est prélevé en un point situé au centre d'une cheminée ou d'un conduit. On le fait passer par un impacteur contenant de l'acide phosphorique concentré, afin d'enlever la vapeur d'eau, puis on le recueille dans un sac en Teflon ou en Tedlar.

1.2.2 Appareillage

Les appareils suivants sont nécessaires.

Sonde. Tube en Teflon d'un diamètre extérieur de 6 mm (0,25 po) recouvert d'un tube en acier. Un raccord, modifié comme l'indique la figure 1, est adapté à la sortie de la sonde pour empêcher la pénétration de l'air et la dilution de l'échantillon gazeux. Celui-ci est prélevé au centre de la cheminée ou du conduit; si cela est impossible à cause de limites pratiques liées à la longueur de la sonde, on peut choisir un autre point de prélèvement, pourvu qu'il soit situé à 30 cm (12 po) au moins de la paroi de la cheminée ou du conduit. Noter l'emplacement de ce point sur un diagramme qui doit être annexé aux autres documents formant le procès-verbal de l'essai.

Indicateur de température. Indicateur capable de mesurer la température avec une précision de 3 °C (5 °F) sur toute l'échelle des températures observées dans la cheminée.

Sac d'échantillonnage. Sac en Teflon ou en Tedlar d'un volume d'environ 1 L et de dimensions intérieures de 25 cm sur 15 cm (10 po sur 6 po), muni d'un raccord mâle en Teflon à joint d'étanchéité torique.

Tubes. Tous les tubes qui entrent en contact avec l'échantillon doivent être en Teflon. Les tubes reliant la sortie de la sonde à l'entrée de l'impacteur doivent être aussi courts qui possible et être chauffés pour éviter la condensation de la vapeur d'eau.

Boîte du sac. Boîte de plastique translucide suffisamment grande pour contenir le sac d'échantillonnage. Elle est munie de deux raccords de traversée de cloison de 6 mm (0,25 po), dont l'un est agrandi pour permettre d'y insérer un tube de 6 mm (0,25 po). Son couvercle est détachable mais étanche lorsque scellé.

Pompe. Pompe à pile ou sur secteur pour faire le vide dans la boîte à échantillon.

Baromètre. Baromètre capable de mesurer la pression atmosphérique avec une précision de 0,35 kPa (0,1 po Hg).

Robinet. Robinet à trois voies, en Teflon ou en acier inoxydable, pour contrôler les débits gazeux (Whitey SS-42XS4 ou l'équivalent).

Impacteur. Impacteur de 25 mL modifié (*cf.* figure 2).

Filtre. Un tampon de laine de quartz ou de verre silanisé peut être utilisé à l'entrée de la sonde, au besoin, pour filtrer les particules.

1.2.3 Matériaux

Les matériaux suivants sont nécessaires.

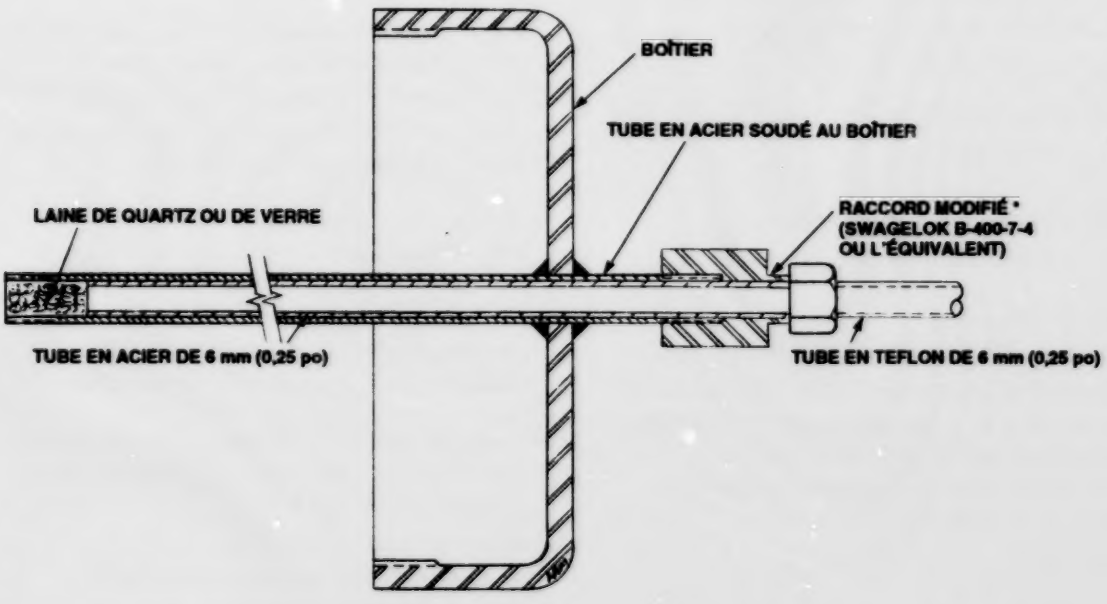
Acide phosphorique. De qualité «réactif», 85 % de H_3PO_4 par volume.

Eau et glace pilée.

1.2.4 Mode opératoire

Préparatifs. Choisir un lieu d'échantillonnage adéquat et appliquer les modes opératoires décrits dans les méthodes A à D de la méthode de référence SPE 1/RM/8 afin de déterminer la vitesse moyenne ($\bar{u}$) et le débit-volume (q_v) des gaz de cheminée. Inscrire ces valeurs sur la formule «Soufre réduit total - Données d'échantillonnage» (figure 3).

Contrôle d'étanchéité des sacs. On doit s'assurer qu'il n'y a de fuites dans aucun des sacs. Réaliser le montage illustré à la figure 4. Ouvrir le robinet A et amener doucement la pression dans le sac d'échantillonnage à 25 cm d'eau, puis fermer le robinet. Jeter ou réparer tout sac qui présente une baisse de pression correspondant à plus de 1 cm (0,4 po) d'eau en 20 minutes.



* RACCORD MODIFIÉ POUR PERMETTRE L'INSERTION DU TUBE DE 6 mm (0,25 po)

Figure 1 Détails de la sonde

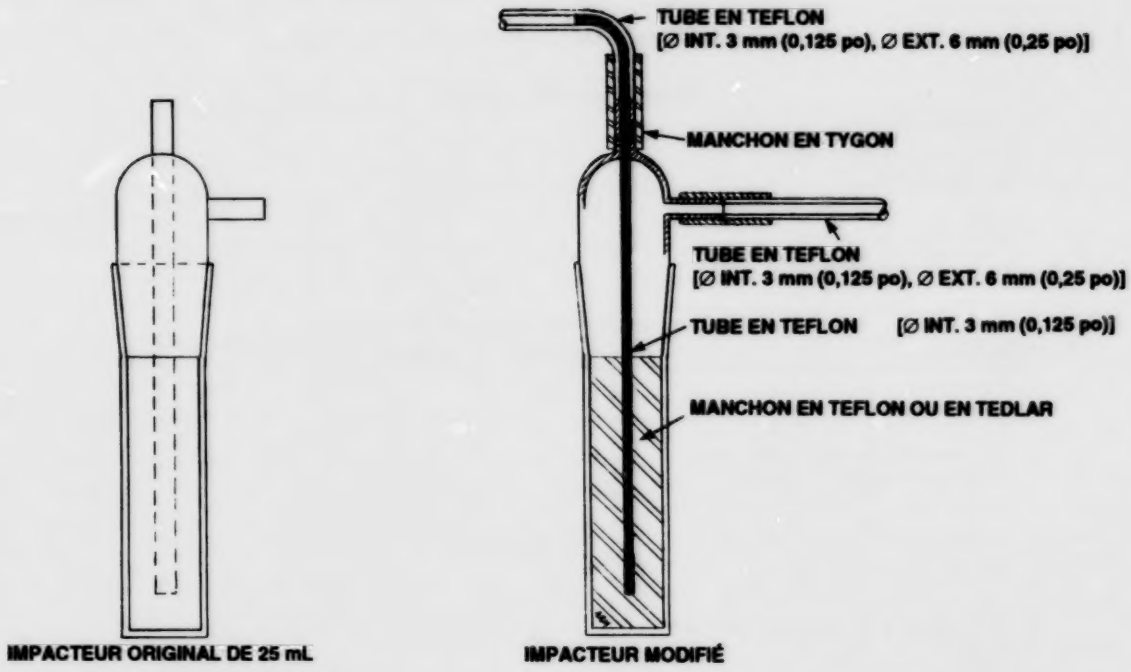


Figure 2 Impacteur modifié

Échantillonnage. Mettre 10 mL d'acide phosphorique concentré frais dans un impacteur modifié propre de 25 mL. Avant usage, refroidir l'impacteur et son contenu en le plaçant durant 15 minutes dans un becher contenant de l'eau et de la glace pilée. Réaliser le montage illustré à la figure 5, mais sans raccorder le sac d'échantillonnage au robinet à trois voies.

Les diverses positions du robinet à trois voies sont illustrées à la figure 6. Raccorder la pompe à l'orifice B du robinet et mettre celui-ci en position d'échantillonnage. Purger la sonde, les tubes de prélèvement et l'impacteur à l'aide du gaz à échantillonner pendant environ 30 secondes. Mettre le robinet en position fermée, débrancher la pompe et raccorder le sac à l'orifice B; rebrancher la pompe au raccord d'évacuation de la boîte. Régler le robinet à la position d'échantillonnage, mettre la pompe en marche et laisser le sac se remplir de gaz. Arrêter la pompe et fermer le robinet. Laisser reposer le sac 10 minutes pour permettre aux surfaces de se conditionner. Raccorder la pompe à l'orifice C du robinet, puis mettre celui-ci en position d'évacuation et mettre la pompe en marche. Lorsque le sac est vide, remettre le robinet en position fermée, puis arrêter la pompe.

Brancher la pompe sur le raccord d'évacuation, régler le robinet en position d'échantillonnage et mettre la pompe en marche pour effectuer le prélèvement. Le sac doit se remplir en 30 à 60 secondes. Au besoin, on peut insérer un régulateur de débit sur le tube reliant la boîte du sac d'échantillonnage à la pompe. Lorsque le sac est plein, fermer le robinet et arrêter la pompe. Débrancher le robinet et la boîte à échantillon de la sortie de l'impacteur et de la pompe. Apporter l'échantillon au chromatographe en phase gazeuse pour l'analyse.

Soufre réduit total – Données d'échantillonnage

Renseignements généraux	
Compagnie	
Emplacement de l'usine	
Source d'émission	
Date	
N° de l'échantillon	
Heure du prélèvement	

Données sur l'échantillonnage et les émissions			
Paramètre	**Symbole**	**Valeur**	**Unité**
Pression barométrique	p_{bar}		kPa
Superficie de la section intérieure de la cheminée ou du conduit	A		m²
Température moyenne des gaz de cheminée (note 1)	$\overline{T}$		K
Vitesse moyenne des gaz de cheminée (note 1)	$\overline{U}$		m/s
Débit-volume des gaz de cheminée à l'état sec (note 1)	q_v		m³/h (à l'état sec et aux conditions de référence)
Masse moléculaire relative des gaz de cheminée à l'état sec (note 2)	M_r		Sans dimension
Teneur en humidité des gaz de cheminée (note 3)	ϕ_{H_2O}		Sans dimension
Concentration de SRT (d'après les «Données d'analyse» (figure 8)	c_{SRT}		ppm
Débit-masse des émissions de SRT (note 4)	$q_{m_{SRT}}$		kg/h

Note 1 - D'après la méthode B, SPE 1/RM/8
Note 2 - D'après la méthode C, SPE 1/RM/8
Note 3 - D'après la méthode D, SPE 1/RM/8
Note 4 - Calculé au moyen de l'équation 3 (*cf.* 2.1.9)

Documents à joindre
- Données sur la vitesse des gaz et les points de prélèvement (SPE 1/RM/8)
- Données sur la teneur en humidité (SPE 1/RM/8)
- Données sur la masse moléculaire relative (SPE 1/RM/8)
- «Soufre réduit total - Données d'analyse» (figure 8)

Figure 3 Soufre réduit total – Données d'échantillonnage

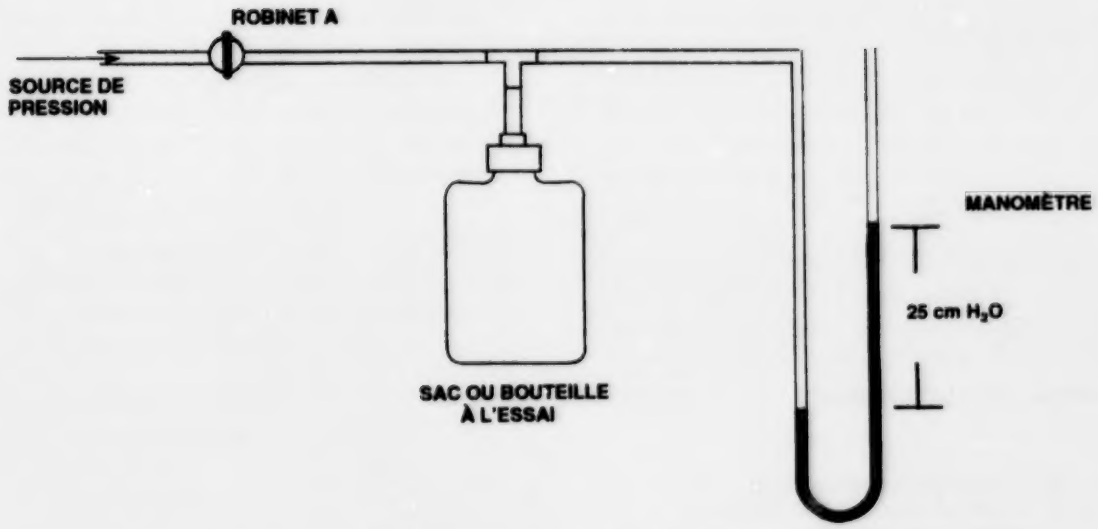


Figure 4 Contrôle d'étanchéité des sacs ou des bouteilles d'échantillonnage

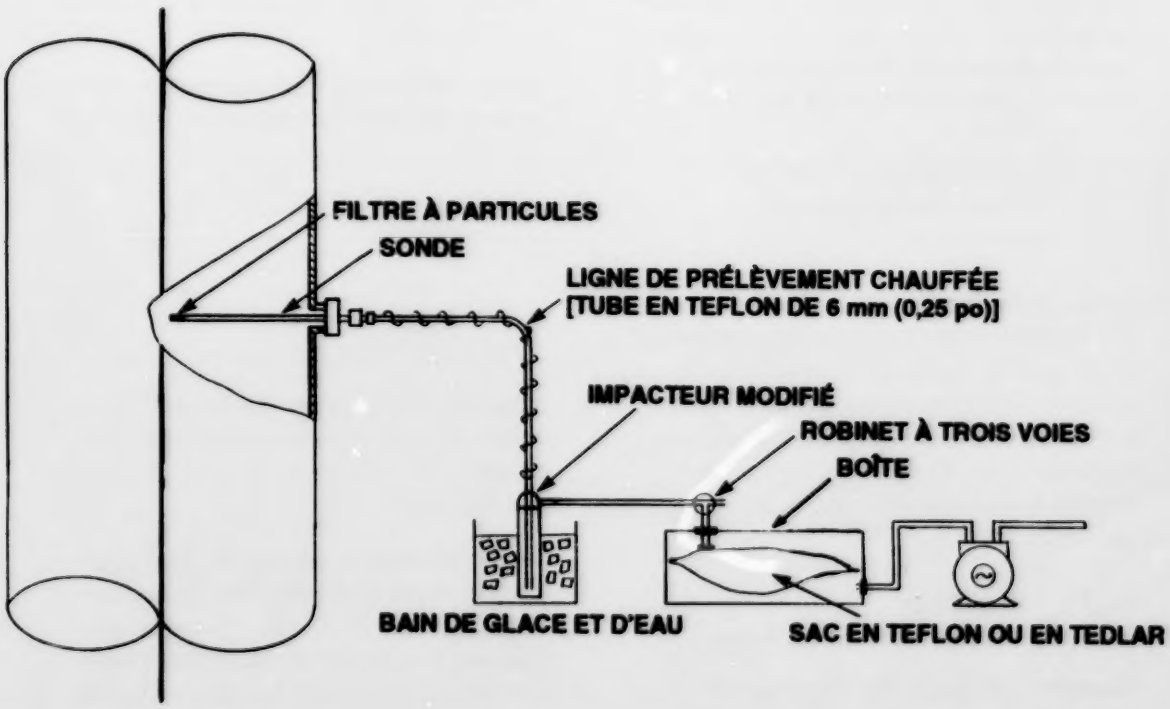


Figure 5 Ligne de prélèvement avec sac

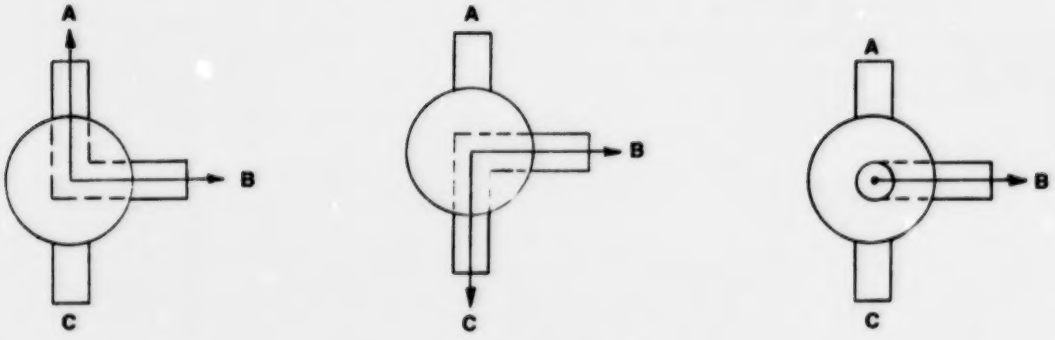


Figure 6 Positions du robinet à trois voies

L'analyse doit commencer au plus tard une heure après le prélèvement. Remplir une formule de données d'échantillonnage (figure 3) pour chacun des échantillons.

1.3 Échantillonnage des gaz - Méthode de la bouteille (méthode E-2)

1.3.1 Principe

Un échantillon gazeux est prélevé en un point situé au centre d'une cheminée ou d'un conduit. On le fait passer par un impacteur contenant de l'acide phosphorique concentré, afin d'enlever la vapeur d'eau, puis on le recueille dans une bouteille en Teflon de 500 mL.

1.3.2 Appareillage

Les appareils suivants sont nécessaires.

Bouteille. Bouteille en Teflon de 500 mL, modifiée de façon à pouvoir y adapter un raccord en Teflon (Swagelok T-400-1-OR ou l'équivalent).

Sonde, indicateur de température, tubes, pompe, baromètre, robinet et impacteur. *Cf.* 1.2.2.

1.3.3 Matériaux

Cf. 1.2.3.

1.3.4 Mode opératoire

Préparatifs. *Cf.* 1.2.4.

Contrôle d'étanchéité des bouteilles. Suivre le mode opératoire décrit au paragraphe 1.2.4, en remplaçant les sacs par des bouteilles.

Échantillonnage. Mettre 10 mL d'acide phosphorique concentré dans un impacteur modifié propre de 25 mL. Avant usage, refroidir l'impacteur et son contenu en le plaçant durant 15 minutes dans un becher contenant de l'eau et de la glace pilée.

Réaliser le montage illustré à la figure 7. Le robinet à trois voies étant réglé en position d'évacuation (*cf.* figure 5), presser la bouteille en Teflon pour en faire sortir le plus d'air possible. Mettre le robinet en position d'échantillonnage, relâcher la pression exercée sur la bouteille et laisser celle-ci se remplir complètement. Répéter la séquence évacuation-échantillonnage au moins dix fois afin de s'assurer que l'échantillon prélevé contient le moins d'air possible. Fermer le robinet. Laisser reposer la bouteille 10 minutes pour permettre aux surfaces de se conditionner.

Régler le robinet en position d'évacuation et presser la bouteille pour en faire sortir le plus de gaz possible. Mettre le robinet en position d'échantillonnage, relâcher la pression exercée sur la bouteille et laisser celle-ci se remplir complètement. Répéter cette séquence au moins dix fois. À la fin de l'échantillonnage, fermer le robinet et le débrancher de l'impacteur. Apporter la bouteille et le robinet au chromatographe en phase gazeuse pour l'analyse de l'échantillon.

L'analyse doit commencer au plus tard une heure après le prélèvement. Remplir une formule de données d'échantillonnage (figure 3) pour chacun des échantillons.

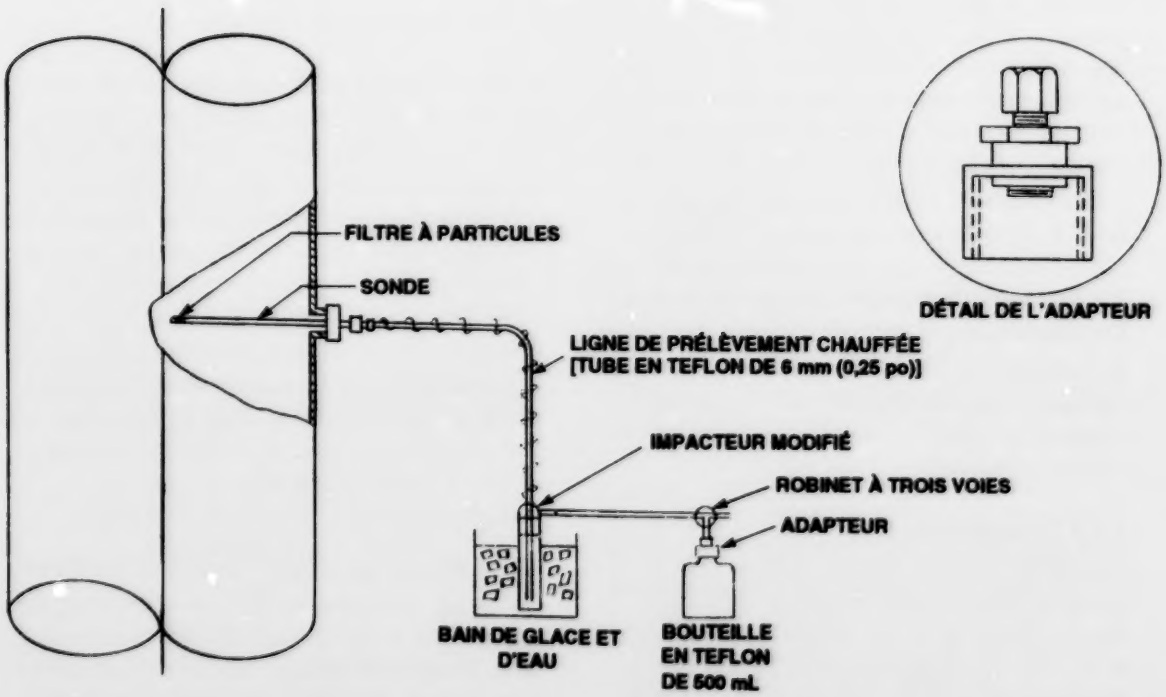


Figure 7 Ligne de prélèvement avec bouteille en Teflon

Analyse

2.1 Méthode d'analyse du soufre réduit total dans les échantillons (méthode A-1)

2.1.1 Principe et applicabilité

Une aliquote d'un échantillon gazeux contenu dans un sac en Teflon ou en Tedlar ou dans une bouteille en Teflon est soumise à un dosage du sulfure d'hydrogène (H_2S), du méthylmercaptan (CH_3SH), du sulfure de diméthyle ($(CH_3)_2S$) et du disulfure de diméthyle ($(CH_3)_2S_2$) par séparation par chromatographie en phase gazeuse avec détection par photométrie de flamme.

2.1.2 Sensibilité

Le seuil de détection peut varier en fonction des caractéristiques du chromatographe en phase gazeuse, de la colonne de séparation et des paramètres de fonctionnement. Dans les conditions d'analyse décrites ci-après et à l'aide d'une boucle d'échantillonnage de 1 mL, il est possible de détecter des concentrations de SRT, mesurées sous forme de H_2S, de 1,41 mg/m^3 (1 ppm).

2.1.3 Reproductibilité

Des injections successives d'échantillons et de mélanges de SRT présentent un coefficient de variation de 3 à 5 %, y compris la variance due à l'analyse et à l'échantillonnage.

2.1.4 Interférences

Pour la plupart des sources, rien ne devrait entraver la séparation chromatographique des composés de soufre réduit si l'on utilise la colonne de séparation et les paramètres de température précisés. S'il est souhaitable de séparer le dioxyde de soufre (SO_2) et l'oxysulfure de carbone (COS), on peut le faire en utilisant une deuxième colonne en Teflon de 2 m sur 3 mm (6,6 pi sur 0,125 po) garnie de Chromosil 310.

2.1.5 Appareillage

Chromatographe en phase gazeuse. Un chromatographe en phase gazeuse doté des caractéristiques suivantes sert à analyser les échantillons gazeux :

- un four dont la température peut être programmée de façon linéaire;
- un photomètre à flamme muni d'un filtre passe-bande centré à 393 nm;
- un enregistreur potentiométrique;
- un intégrateur automatique.

Colonne chromatographique. La colonne de séparation, formée d'un tube en Teflon d'une longueur de 1,4 m (4,6 pi) et d'un diamètre extérieur de 3 mm (0,125 po), est garnie de Carbopack B-HT.100. Avant de l'utiliser la première fois, on doit la conditionner au moins 18 heures à 120 °C (248 °F) sous un courant de 10 mL/min d'hélium. Cette colonne sépare le SO_2 et les quatre principaux composés de soufre réduit (H_2S, CH_3SH, $(CH_3)_2S$ et $(CH_3)_2S_2$) lorsqu'elle est utilisée selon les paramètres de fonctionnement décrits au paragraphe 2.1.7.

Contrôle des gaz. On doit pouvoir régler de façon reproductible le débit ou la pression du gaz porteur et des gaz combustibles utilisés avec le chromatographe en phase gazeuse et surveiller leur débit à l'aide de rotamètres ou d'autres appareils de mesure du débit.

Vanne d'introduction. Une vanne d'introduction munie d'une boucle d'échantillonnage de 1 mL sert à injecter les échantillons de gaz dans le chromatographe.

2.1.6 Gaz

Hélium. Le gaz porteur doit être de l'hélium de haute pureté.

Hydrogène. L'hydrogène du détecteur doit être de qualité «zéro».

Air. L'air du détecteur doit être de qualité «zéro».

Oxygène. L'oxygène du détecteur doit être de très haute pureté.

Azote. De l'azote de haute pureté doit servir à diluer les mélanges primaires de composés de soufre réduit.

Mélanges primaires de composés de soufre réduit pour étalonnage, conditionnés en bouteilles. Il faut utiliser des mélanges dilués dans de l'azote et disponibles dans le commerce. Tous doivent être accompagnés d'un certificat d'analyse. En les diluant dans de l'azote de haute pureté à l'aide de techniques normalisées de dilution dynamique, on obtient une série de gaz aux concentrations requises pour la production des courbes de réponse du chromatographe en phase gazeuse.

2.1.7 Mode opératoire

Paramètres du chromatographe en phase gazeuse. Régler comme suit la température des éléments du chromatographe en phase gazeuse :

Détecteur : 150 °C (302 °F)

Injecteur : 200 °C (392 °F)

Four

- Température initiale : 50 °C (122 °F), maintenue pendant 3 minutes
- Vitesse de montée : 30 °C/min (86 °F/min)
- Température finale : 115 °C (239 °F), maintenue pendant 10 minutes

Optimisation de la réponse du détecteur à photométrie de flamme. Avec les réglages appropriés de la température, du gain et de l'atténuation sur le chromatographe, fixer le débit du gaz porteur à 35 mL/min. Allumer le brûleur du détecteur selon les instructions du fabricant. Afin d'optimiser la réponse du détecteur, procéder à une série d'injections de 1 mL d'un étalon de H_2S et régler le débit de l'oxygène afin d'obtenir une réponse maximale de l'intégrateur. Déterminer et noter les débits de l'hydrogène, de l'air et de l'oxygène qui alimentent le détecteur. Ces débits doivent être vérifiés quotidiennement et maintenus durant tous les passages d'étalonnage et d'analyse.

Analyse. Observer périodiquement la ligne de base afin de déterminer si le niveau de bruit s'est stabilisé et si toute dérive éventuelle de la ligne a cessé.

Raccorder le robinet à trois voies du sac ou de la bouteille à l'entrée de gaz de la vanne d'introduction du chromatographe. Appuyer sur le sac ou la bouteille de manière à faire passer un échantillon par la boucle d'échantillonnage. Attendre 30 secondes que la pression dans la boucle se stabilise. Mettre la vanne d'introduction en position d'injection et démarrer immédiatement l'intégrateur. Mettre le robinet à trois voies en position fermée.

Noter l'information requise pour chaque échantillon analysé sur la formule «Soufre réduit total - Données d'analyse» (figure 8). Repérer sur le chromatogramme les pics correspondant à H_2S, CH_3SH, $(CH_3)_2S$ et $(CH_3)_2S_2$. Mesurer l'aire du pic de chaque composé au moyen de l'intégrateur automatique. Noter l'aire du pic (A_m) et le

Soufre réduit total – Données d'analyse

Renseignements généraux	
Compagnie	
Emplacement de l'usine	
Source d'émission	
Date	
N° de l'échantillon	
Heure du prélèvement	
Analyste	

Données d'analyse			
Paramètre		Valeur	Unité
Température			
Injecteur			°C
Détecteur			°C
Programme du four			°C et minutes
Volume de l'échantillon injecté			mL
Pression et débit des gaz			
Oxygène (détecteur)	Pression		kPa
	Débit		mL/min
Hydrogène (détecteur)	Pression		kPa
	Débit		mL/min
Air (détecteur)	Pression		kPa
	Débit		mL/min
Hélium (porteur)	Pression		kPa
	Débit		mL/min
Résultats de l'analyse			
H_2O			ppm
CH_3SH			ppm
$(CH_3)_2S$			ppm
$(CH_3)_2S_2$			ppm
SRT-H_2S(note 1)			ppm

Note 1 - Concentration calculée au moyen de l'équation 2 (*cf.* 2.1.9)

Figure 8 Soufre réduit total – Données d'analyse

temps de rétention de chaque composé. Répéter l'analyse au moins deux fois ou jusqu'à ce que deux séries consécutives de données concordent à 5 % près. La valeur moyenne de ces deux séries servira à calculer la concentration de SRT dans l'échantillon.

2.1.8 Étalonnage du chromatographe en phase gazeuse

Le chromatographe devrait être étalonné suivant les paramètres prévus au paragraphe 2.1.7. S'assurer de purger les sacs ou les bouteilles avec les solutions d'étalonnage et de les laisser reposer 10 minutes avant de les utiliser. Remplir les sacs ou les bouteilles avec les solutions d'étalonnage et analyser celles-ci selon la méthode décrite au paragraphe 2.1.7. On peut préparer les solutions par mélange dynamique d'azote de haute pureté avec des mélanges primaires de gaz pour étalonnage à des débits connus; on peut les mesurer à l'aide de rotamètres ou de débitmètres massiques. Il faut préparer au moins deux de ces solutions. Injecter un échantillon de 1 mL d'azote de haute pureté. Noter la température de la colonne, le débit du gaz porteur, la vitesse de défilement du chromatogramme et les réglages d'atténuation et de gain de l'amplificateur. Noter tout pic ou toute réponse du détecteur qui se produit en l'absence de composés de soufre réduit. Toujours dans les mêmes conditions, analyser chacune des solutions d'étalonnage. Repérer les pics qui correspondent à H_2S, CH_3SH, $(CH_3)_2S$ et $(CH_3)_2S_2$ et noter les caractéristiques suivantes : temps de rétention, concentrations des composés de soufre réduit, réglages de gain et d'atténuation de l'amplificateur, vitesse de défilement du chromatogramme, aire des pics, débit du gaz porteur, pression barométrique et volume de l'échantillon injecté.

Calculer l'aire des pics (A) de la manière prévue au paragraphe 2.1.9. Répéter l'analyse jusqu'à ce que deux séries de données concordent à 5 % près. Pour chacun des composés de soufre réduit présents dans la solution d'étalonnage, établir sur papier log-log un graphique de l'aire des pics en fonction de la concentration, et tracer la droite de meilleur ajustement. Étalonner le chromatographe quotidiennement.

2.1.9 Calculs

Détermination de l'aire des pics. Déterminer l'aire du pic de chaque composé de soufre réduit au moyen de la formule suivante :

$$A = A_m f_g \qquad (1)$$

où :

A - Aire du pic d'un composé de soufre réduit dans l'échantillon

A_m - Aire mesurée du pic d'un composé de soufre réduit dans l'échantillon

f_g - Facteur de gain de l'amplificateur

Concentration de soufre réduit total (SRT). Déterminer, au moyen des courbes d'étalonnage décrites au paragraphe 2.1.8, la concentration de chacun des composés de soufre réduit (H_2S, CH_3SH, $(CH_3)_2S$ et $(CH_3)_2S_2$) qui correspond à l'aire du pic de l'échantillon. Calculer la concentration totale des composés de soufre réduit, mesurée sous forme de H_2S, à l'aide de la formule suivante :

$$c_{SRT} = c_{H_2S} + c_{CH_3SH} + c_{(CH_3)_2S} + 2\, c_{(CH_3)_2S_2} \qquad (2)$$

Rapport de l'analyse. Pour chacun des échantillons analysés, inscrire les renseignements demandés sur la formule «Soufre réduit total - Données d'analyse» (figure 8).

Calcul du débit-masse des émissions.
Calculer le débit-masse des émissions de soufre réduit total (en kg/h) au moyen de la formule suivante :

$$q_{m_{SRT}} = k\, q_{V_g}\, c_{SRT} \qquad (3)$$

où :

c_{SRT} - Concentration des composés de soufre réduit dans l'échantillon à l'état sec, sous forme de H_2S, en ppm

k - Constante : $1{,}41 \times 10^{-6}$ kg/ppm·m^{-3}

$q_{m_{SRT}}$ - Débit-masse des émissions de soufre réduit total dans les gaz de cheminée, sous forme de H_2S, à l'état sec et aux conditions de référence, en kg/h

q_{V_g} - Débit-volume des gaz de cheminée à l'état sec et aux conditions de référence, en m^3/h

Inscrire le résultat sur la formule «Soufre réduit total - Données d'échantillonnage» (figure 3).